



# PATENTSCHRIFT 147 949

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 949	(44)	29.04.81	Int. Cl. <sup>3</sup>	
				3(51)	C 08 F 8/44
(21)	WP C 08 F / 217 426	(22)	06.12.79		

- 
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
- (72) Rusche, Jochen, Dr. Dipl.-Chem.; Ballschuh, Detlef, Dr. Dipl.-Chem.; Ohme, Roland, Dr. Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) AdW der DDR, ZI für Organische Chemie, Büro für Patent- und Neuererwesen, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5
- 

- (54) Verfahren zur Herstellung schwerlöslicher Metallsalze polymerer quartärer Ammoniumverbindungen
- 

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer schwerlöslicher Metallsalze polymerer quartärer Ammoniumverbindungen durch Reaktion von löslichen oder quellbaren polymeren quartären Ammoniumsalzen mit metallhaltigen Anionen. Die Verbindungen können zur Entgiftung von Lösungen und Abwässern, zum Anreichern von Metallen und zur Konservierung von Holzoberflächen Verwendung finden. Es ist das Ziel der Erfindung, in einem rationellen, technologisch vorteilhaften Verfahren metallhaltige Anionen aus verdünnten wäßrigen Lösungen abzutrennen und Aufbereitungsprozesse zu vereinfachen. Dazu werden die metallhaltigen Anionen bei pH-Werten zwischen 1 und 8 mit Polymeren oder Copolymeren des Dialkyldiallylammoniums umgesetzt. - Formel -



#### Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung neuer schwerlöslicher Metallsalze polymerer quartärer Ammoniumverbindungen

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer schwerlöslicher Salze polymerer quartärer Ammoniumverbindungen durch Reaktion von löslichen oder quellbaren polymeren quartären Ammoniumsalzen mit metallhaltigen Anionen. Das Verfahren kann zur Entgiftung von metallhaltigen Lösungen bei Prozessen der Metall- oder Erzaufbereitung und von Abwässern, zum Anreichern von Metallen oder zur Konservierung von Holzoberflächen Verwendung finden.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

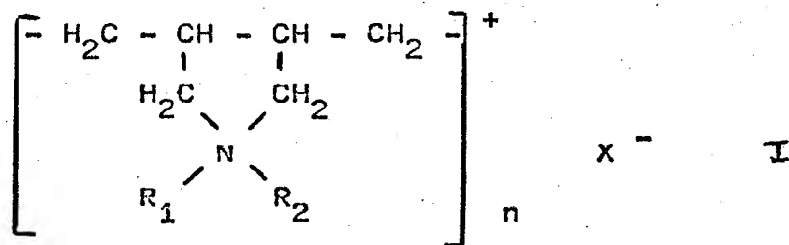
Metallhaltige Anionen, z.B. Dichromat, Vanadat, Molybdat, kondensierte metallhaltige Anionen, Anionen von Heteropolysäuren oder der durch Cyanid komplex gebundenen Metalle wie Ferro- oder Ferricyanid, können bei Metallaufbereitungen aus verdünnten Lösungen nur durch aufwendige Trennverfahren gewonnen werden, z.B. durch Ionenaustauschprozesse, elektrolytische Metallgewinnung oder durch jeweils spezifische Reaktionen durch Überführung in schwerlösliche Salze anderer, in kationischer Form vorliegender Metalle. Die nachträgliche Aufbereitung auf die entsprechenden Metallhydroxide und -oxide erfordert dann weitere Spezialprozesse.

### Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein rationelles, technologisch vorteilhaftes Verfahren zu entwickeln, um metallhaltige Anionen aus verdünnten wäßrigen Lösungen abzutrennen und Aufbereitungsprozesse zu vereinfachen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird erreicht, in dem man solche metallhaltige Anionen enthaltende verdünnte wäßrigen Lösungen mit löslichen oder stark quellbaren Polymeren des Dialkyldiallyl-ammoniums der allgemeinen Formel I,



in welcher  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleiche oder verschiedene Alkylreste,  $\text{X}^-$  Anionen wie Chlorid, Bromid, Hydroxyl, Acetat oder ein Äquivalent Sulfat bedeuten, und der Polymerisationsgrad  $n$  größer als 100 ist, oder mit Copolymeren des Dialkyldiallyl-ammoniums, die durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomeren erhältlich sind, umgesetzt.

Bei Verwendung von Copolymeren enthält die Formel des Polymeren zusätzlich die entsprechenden Comonomerenreste, z.B. im Falle des Acrylnitrils als Comonomerem den Kettenbaustein  $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CN}) -$ . Als Comonomere können beispielsweise auch verwendet werden: Acrylamid, Acrylester, Vinylverbindungen, Allylsulfonate, Methacrylate, Acrylate, Dicarbonsäurediallyl-ester, Ethylenglykolbisacrylate, Triallylcyanurat, Alkyltri-allylammoniumsalze, Tetraallylammoniumsalze, Alkylenbisacrylamide oder ungesättigte Ether mehrwertiger Alkohole wie Pentaerythrittriallylether. Auch Gemische von Comonomeren sind verwendbar.

Die Herstellung der polymeren oder copolymeren quartären Ammoniumverbindungen, die nicht Gegenstand der Erfindung ist, kann insbesondere durch radikalische Polymerisation von Dialkyldiallylammoniumchlorid, bei Copolymeren unter Hinzufügung entsprechender Monomere, im vorzugsweise alkalischen Milieu erfolgen.

Die Einwirkung gelöster metallhaltiger Anionen auf die polymeren quartären Ammoniumverbindungen führt zum Ersatz des Anions  $X^-$  durch Äquivalente der metallhaltigen Anionen. Die Salzbildung führt schon in sehr verdünnten Lösungen zu schwerlöslichen Verbindungen.

Erfindungsgemäß erfolgt die Fällung metallhaltiger Anionen mit polymeren oder copolymeren quartären Ammoniumverbindungen, insbesondere mit polymeren Dimethyldiallylammoniumchlorid, bei Raumtemperatur augenblicklich, wenn der pH-Wert der Lösungen im Bereich von 1 bis 8 liegt; Anionen, deren Kondensationsgrad sich mit steigendem pH-Wert verringert, müssen im gepufferten bis schwach sauren pH-Bereich gefällt werden. Als Fällungsmittel werden ca. 1 %ige Lösungen von polymeren Dialkyldiallylammoniumverbindungen verwendet, womit in der Regel noch in 0,1 %igen Lösungen Fällungen erzielt werden können.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können beispielsweise mit polymeren Dimethyldiallylammoniumchlorid folgende Anionen als schwerlösliche Verbindungen gefällt werden:

Anion	Farbe der Fällung
Dichromat	gelborange
Wolframate	weiß
Molybdate	weiß
Vanadate	weiß bis gelb
Hexacyanoferrat-III	gelb
Hexacyanoferrat-II	weiß
Permanganat	violett
Hexachloroplatinat	gelb
Hexachloropalladat	braun

Weiterhin lassen sich mit Metallaten der übrigen Platinmetalle sowie mit komplexen Schwermetallcyaniden Fällungen erzielen.

Die erhaltenen Fällungen können durch Filtration abgetrennt, getrocknet und durch Abrösten direkt zu Oxiden aufbereitet werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, auf einfache Art und Weise metallhaltige Anionen zu fällen und diesen Prozeß zur Entgiftung von Lösungen und Abwässern, zum Anreichern von Metallen oder zur Konservierung von Holzoberflächen - beispielsweise mit Dichromat und polymerem Ammoniumsalz - zu nutzen. Das Verfahren kann auch zur Wiedergewinnung von Metallen Anwendung finden.

#### Ausführungsbeispiele:

##### Beispiel 1:

Eine 40 %ige Poly-dimethyl-diallylammoniumchloridlösung, die bei 30 °C eine Viskosität von 35 000 cP besitzt, wird durch Zugabe von Wasser auf einen Gehalt von 1 Gew.% verdünnt. Versetzt man beim pH-Wert 1 damit eine 0,1 %ige Ammoniummolybdatlösung, entsteht ein weißer Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und durch Veraschen zum entsprechenden Oxid aufgearbeitet werden kann.

##### Beispiel 2:

Beim Versetzen einer 1 %igen Kaliumpermanganatlösung mit einer 1 %igen Poly-dimethyl-diallylammoniumchloridlösung bei pH 1 fällt ein flockiger, tiefvioletter Niederschlag, der entsprechend Beispiel 1 aufgearbeitet werden kann.

##### Beispiel 3:

Versetzt man eine 0,1 %ige Kaliumhexacyanoferrat-III-Lösung bei pH 7 mit einer 1 %igen Poly-dimethyl-diallylammoniumchlorid-Lösung, so fällt ein gelber Niederschlag aus.

**Beispiel 4:**

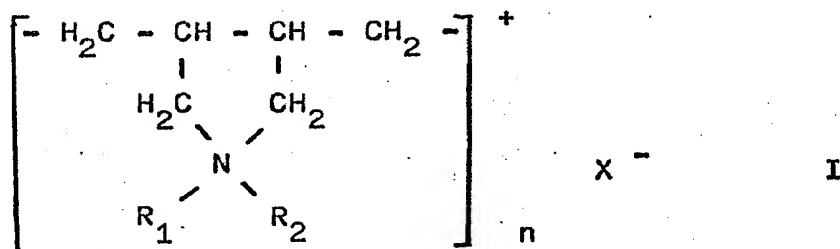
Durch Zugabe einer 1 %igen Copolymerenlösung, die durch Polymerisation von Dimethyl-diallylammoniumchlorid und 10 Mol% Acrylsäure erhalten wurde, zu einer 1 %igen Ammoniummetavandatlösung, erhält man bei pH 7 einen weißen Niederschlag.

**Beispiel 5:**

Durch Copolymerisation von Dimethyl-diallylammoniumchlorid mit 1 Mol% Vinylacetat wird ein Copolymeres erhalten, dessen 1 %ige Lösung nach Zugabe zu einer 1 %igen Kaliumdichromatlösung bei pH 1 einen gelben Niederschlag erzeugt.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung schwerlöslicher Metallsalze polymerer quartärer Ammoniumverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß metallhaltige Anionen bei pH-Werten zwischen 1 und 8 mit löslichen oder quellbaren Polymeren des Dialkyldiallylammoniums der allgemeinen Formel I,



in welcher  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleiche oder verschiedene Alkylreste,  $\text{X}^-$  Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{--}$  bedeuten, und der Polymerisationsgrad  $n$  größer als 100 ist, oder mit Copolymeren des Dialkyldiallylammoniums umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als metallhaltige Anionen Metallate sauerstoffhaltiger Säuren, komplexe Cyanide oder halogenhaltige komplexe Anionen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Comonomere Acrylnitril, Acrylamid, Acrylester, Vinylverbindungen, Allylsulfonate, Methacrylate, Acrylate, Dicarbonsäurediallylester, Ethylenglykolbisacrylate, Triallylcyanurat, Alkyltriallylammoniumsalze, Tetraallylammoniumsalze, Alkylenbisacrylamide oder ungesättigte Ether mehrwertiger Alkohole wie Pentaerythrittriallyl-ether eingesetzt werden.